

## CVD炭化ケイ素のパッシブ酸化およびバブル発生に関する研究

著者	本間 尚志
号	3028
発行年	2002
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/8300">http://hdl.handle.net/10097/8300</a>

氏名	ほんま ひさし
授与学位	本 間 尚 志
学位授与年月日	博士（工学）
学位授与の根拠法規	平成 15 年 3 月 24 日
研究科、専攻の名称	学位規則第 4 条第 1 項
学位論文題目	東北大学大学院工学研究科（博士課程）材料加工プロセス学専攻
指導教官	CVD 炭化ケイ素のパッシブ酸化およびバブル発生に関する研究
論文審査委員	指 導 教 官 東北大学教授 後藤 孝
	主 査 東北大学教授 後藤 孝 東北大学教授 井口泰孝
	東北大学教授 川崎 亮

## 論文内容要旨

### 第 1 章 結 論

化学気相析出（CVD）法により合成した炭化ケイ素（SiC）は、高温で高い強度と優れた耐酸化性を有することから、宇宙往還機の耐熱壁やガスタービンのタービン翼などの耐酸化被覆材料として広く応用が試みられている。この優れた耐酸化性は、表面に形成される保護性 SiO<sub>2</sub> 膜が酸素の拡散障壁となることによる。このような保護性の SiO<sub>2</sub> 皮膜が形成される酸化挙動はパッシブ酸化と呼ばれるが、その酸化機構は不純物や微細組織に大きく影響を受けるために未だ解明されていない。一方、高温の低酸素分圧下や CO/CO<sub>2</sub> 平衡で作られる低酸素ポテンシャル雰囲気下では、酸化皮膜がバブル状に膨らむ「バブル発生酸化」が進行し、耐酸化性が著しく劣化することが問題となるが、その酸化機構はほとんど明らかにされていない。従って、高温で SiC を種々の雰囲気で使用するためには、これらの酸化機構を解明することが重要である。特に近年、ガスタービン動力システムのエネルギー変換効率の向上のために運転温度の上昇が求められ、タービン入口温度は 2000 K 付近に迫りつつある。こうした超高温域で使用可能な耐酸化被覆材料は限られており、CVD SiC はその有力な候補となっている。このため、2000 K 付近の超高温域における CVD SiC の酸化機構の解明が不可欠となっている。

そこで本論文では高密度、高純度の CVD 材を利用し、2000 K 付近の超高温域において、種々の雰囲気を用いた幅広い酸素ポテンシャル下における CVD SiC の酸化挙動を調べ、その酸化機構を明らかにすることを目的とした。

### 第 2 章 CVD SiC の Ar-O<sub>2</sub> 雰囲気中における高温酸化挙動

本章では CVD SiC の高温酸化挙動について、最も基本的な酸化雰囲気である Ar-O<sub>2</sub> 雰囲気において、種々の酸化条件でパッシブ酸化挙動とバブル発生酸化挙動を測定し、それら酸化挙動の発生条件および酸化機構について検討した。

1600 K 以上の温度域、 $O_2$  分圧  $10 \sim 10^5$  Pa の酸素分圧の範囲で、パッシブ酸化挙動およびバブル発生酸化挙動が発現する条件を明らかにした。Fig. 1 に Ar- $O_2$  雰囲気中において、雰囲気酸素ポテンシャルおよび酸化温度を変化させたときの酸化条件ごとに見られる酸化挙動を示す。低温・高酸素圧域では  $SiO_2(s)$  の保護性皮膜が形成されるパッシブ酸化が観察され、1985 K 以上および酸素圧 1 kPa 以下では酸化皮膜にバブルを発生する酸化挙動が観察された。パッシブ酸化挙動についてはさらに、高温・高酸素分圧域ではリニア-パラボリック則に従う酸化挙動が、低温もしくは低酸素分圧域ではパラボリック則に従う酸化挙動が観察されることを示した。またリニア-パラボリック則に従う酸化が発現する原因について、反応種の拡散速度や酸化物表面への反応種のガス吸着平衡などをもとに議論した。

リニアおよびパラボリック酸化速度定数 ( $k_l$  および  $k_p$ ) を種々の酸化条件において求め、その温度依存性と酸素分圧依存性から酸化の律速過程を検討した。得られた  $k_p$  の活性化エネルギーは約 210 kJmol<sup>-1</sup> であった。 $k_p$  の酸素分圧依存性は  $k_p \propto PO_2^n$  で表されるが、その  $n$  値は約 0.1 であり、酸化速度が酸素の供給量にほとんど依存しないことが明らかになった。これらの結果から、パラボリック酸化の律速過程として CO 分子の外向拡散の可能性を示した。

Fig. 2 にバブルを発生した試料の外観およびバブルが発生した際の CVD SiC の質量増加の時間変化を示す。バブルの発生・破壊に伴う特徴的な質量変化が観察された。Fig. 3 にバブル発生部の SEM 像を示す。バブルの内部では SiC が激しくエッチングされており、バブルの内部では SiC のアクティブ酸化が進行していた。バブル発生酸化挙動の発生条件の酸素分圧による依存性と併せて、酸化皮膜/基質界面でのアクティブ酸化の発生がバブルの発生に関与していることを明らかにした。

SiC の酸化速度の結晶面依存性について、無配向 CVD SiC と (111) 配向 CVD SiC を用いてその酸化挙動や酸化速度を比較することにより、パッシブ酸化挙動およびバブル発生酸化挙動に及ぼす SiC の結晶面の影響を明らかにした。SiC の結晶面によってパッシブ酸化速度や酸化則、酸化の律速過程などの速度論的データはほとんど変化しないが、パッシブ酸化皮膜の表面組織とバブル発生サイトには結晶面による依存性が認められた。

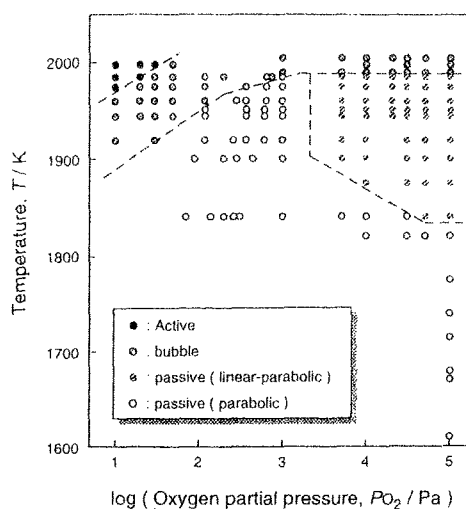


Fig. 1 Effect of oxygen partial pressure and oxidation temperature for oxidation of CVD SiC in Ar- $O_2$  atmosphere.

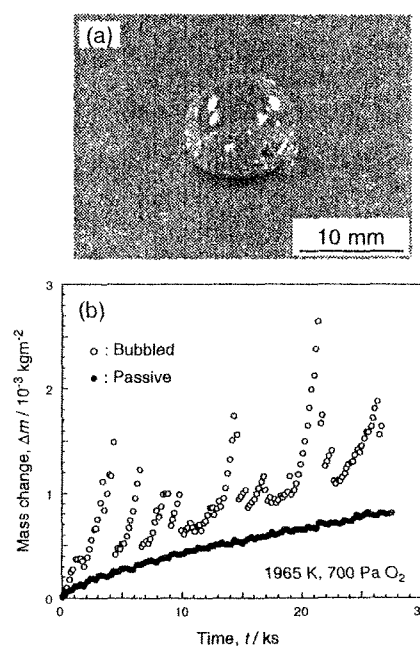


Fig. 2 Appearance of bubble formed on CVD SiC at 1945 K and  $PO_2 = 100$  Pa (a), and time dependence of mass change of CVD SiC during bubble formation at 1965 K and  $PO_2 = 700$  Pa in Ar- $O_2$  atmosphere (b).

### 第3章 CVD SiCの $N_2$ - $O_2$ 雰囲気中における高温酸化挙動

本章ではCVD SiCの $N_2$ - $O_2$ 雰囲気中における高温酸化挙動を測定し、SiCの酸化挙動に及ぼす窒素の影響について検討した。

1670 K以上の温度域、 $O_2$ 分圧 $10 \sim 10^5$  Paの酸素分圧の範囲で、パッシブ酸化挙動およびバブル発生酸化挙動の発現する条件を明らかにした。パッシブ酸化挙動についてはさらに、リニア・パラボリック則に従う酸化挙動とパラボリック則に従う酸化挙動の発現する酸化条件を明らかにした。この酸化挙動の発現条件をAr- $O_2$ 雰囲気中での結果と比較することにより、 $N_2$ - $O_2$ 雰囲気中ではリニア・パラボリック酸化挙動が見られる酸化条件が高温・高酸素分圧側に狭くなることを明らかにした。

Fig. 4に $N_2$ - $O_2$ 雰囲気中で酸化した試料の表面組織をAr- $O_2$ 雰囲気中で酸化した試料と比較して示す。 $N_2$ - $O_2$ 雰囲気中で酸化した試料の酸化皮膜には、 $SiO_2$ の非晶質相の領域があり、酸化皮膜の結晶化が進展しにくいことが明らかになった。酸化皮膜のX線回折においてもクリストバライトのピーク強度がAr- $O_2$ 雰囲気中の強度より低く、このことから $N_2$ - $O_2$ 雰囲気中で形成される酸化皮膜には非晶質 $SiO_2$ が残存しやすくなる傾向があることが明らかになった。

リニアおよびパラボリック酸化速度定数( $k_l$ および $k_p$ )を種々の酸化条件において求め、その温度依存性と酸素分圧依存性をAr- $O_2$ 雰囲気中での結果と比較した。速度定数の絶対値、温度依存性および酸素分圧依存性はいずれもAr- $O_2$ 雰囲気中の結果とほぼ等しく、窒素の介在によっても酸化速度と酸化の律速過程には変化が無いことが明らかになった。これにより、SiCの酸化において従来報告されていた1700 K以上の温度域での $k_p$ の活性化エネルギーの上昇は、酸化皮膜の結晶性の変化によるものではないことを明らかにした。

$N_2$ - $O_2$ 雰囲気中におけるバブル発生酸化挙動の発生条件を明らかにした。Ar- $O_2$ 雰囲気中での結果との比較により、 $N_2$ - $O_2$ 雰囲気中ではバブル発生酸化挙動が発現する酸素分圧の境界域が約1桁低いことを明らかにした。これにより、 $N_2$ - $O_2$ 雰囲気中ではバブルが発生しにくくなり、窒素の存在がバブルの発生を抑制することを示した。

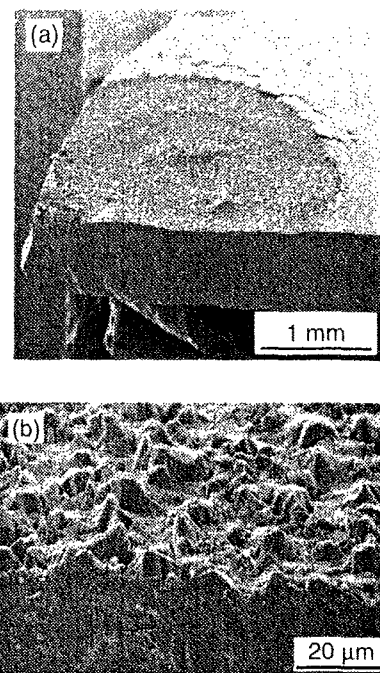


Fig. 3 SEM micrographs of bubble-formed oxide scales oxidized at 1975 K and  $PO_2 = 600$  Pa (a), and at 1952 K and  $PO_2 = 120$  Pa (b).

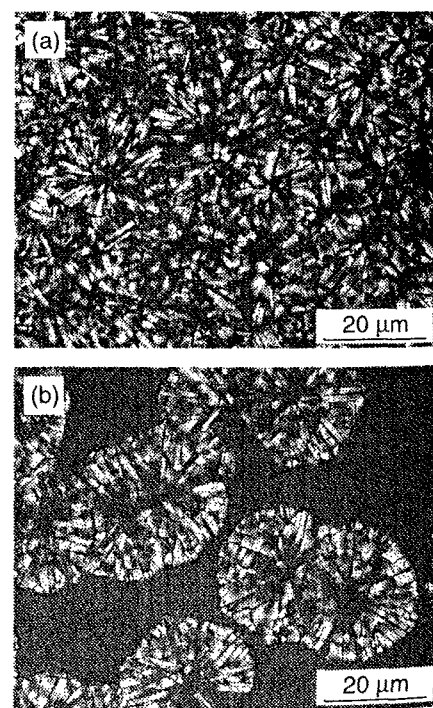


Fig. 4 Optical micrographs of CVD SiC surfaces oxidized at 1850 K and  $PO_2 = 1$  kPa in Ar- $O_2$  (a) and  $N_2$ - $O_2$  (b).

## 第4章 CVD SiCのAr-CO<sub>2</sub>雰囲気中における高温酸化挙動

本章ではCVD SiCのAr-CO<sub>2</sub>雰囲気中における高温酸化挙動を測定し、SiCの酸化挙動に及ぼすCO<sub>2</sub>の影響について検討した。

1840 K以上の温度域、CO<sub>2</sub>分圧が $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$  Paの範囲で、パッシブ酸化挙動およびバブル発生酸化挙動の発現する条件を明らかにした。パッシブ酸化挙動についてはパラボリック則に従う酸化挙動のみが観察されることを明らかにした。CO<sub>2</sub>分圧を酸素ポテンシャルに換算してAr-O<sub>2</sub>雰囲気中での酸化挙動と比較した結果、CO<sub>2</sub>雰囲気中での酸化挙動はAr-O<sub>2</sub>雰囲気中とほぼ一致した。

パラボリック酸化速度定数( $k_p$ )を種々の酸化条件において求め、その温度依存性と酸素ポテンシャル依存性から酸化の律速過程を検討した。Fig. 5に $k_p$ の酸素ポテンシャル依存性について、Ar-O<sub>2</sub>雰囲気中での結果と比較して示す。Ar-CO<sub>2</sub>雰囲気中での $n$ 値は約0.6であり、Ar-O<sub>2</sub>雰囲気中での $n$ 値(約0.1)と顕著な違いが見られた。このことから、Ar-CO<sub>2</sub>雰囲気中での酸化においては酸化の律速過程がAr-O<sub>2</sub>雰囲気中とは異なることを明らかにした。

バブル内部の表面組織はAr-O<sub>2</sub>雰囲気中と比較してスムーズであり、Ar-CO<sub>2</sub>雰囲気中では酸化皮膜/基質界面で生じるアクティブ酸化挙動は、Ar-O<sub>2</sub>雰囲気中と異なることを示した。

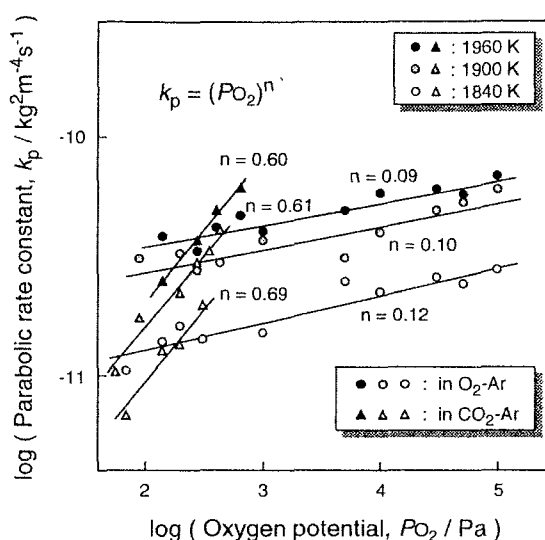


Fig. 5 Relationship between oxygen potential and parabolic rateconstant ( $k_p$ ) on oxidation of CVD SiC in Ar-CO<sub>2</sub> atmosphere.

## 第5章 バブル発生酸化挙動と酸化皮膜の深さ方向組成分布との関係

本章では、酸化皮膜について二次イオン質量分析法(SIMS)を用いた深さ方向組成分析を行うことによって、酸化皮膜の組織に及ぼすSiCの結晶面や雰囲気の影響との関連を検討し、バブル発生の原因について考察した。

酸化皮膜の組織と酸化皮膜の深さ方向の組成分布が、SiCの結晶面によって異なることを明らかにした。酸化皮膜の結晶面依存性は、酸化温度1900 K以上、O<sub>2</sub>分圧1 kPa未満の酸化条件で酸化した(111)配向CVD SiCにおいてのみ見られた。この結晶面依存性は、Si面の酸化皮膜においてのみ現れることも明らかになった。Fig. 6にバブルを発生した試料の外観と、それに対応するSIMSプロファイルを示す。酸化皮膜内でのC濃度の上昇が観察された酸化皮膜でのみバブルの発生が観察された。

SiC/SiO<sub>2</sub>界面でバブル発生が起こるための平衡ガス圧を検討した。バブルの発生が起こるためには、SiC/SiO<sub>2</sub>界面付近でのC濃度の上昇が熱力学的にも必要であり、このC濃度の上昇に伴って界面での平衡ガス圧が外気圧以上になることによりバブルの発生が起こると結論した。

バブルの発生はSiC/SiO<sub>2</sub>界面でのCO分圧の上昇を示している。これらのことから、パッシブ酸化の律速過程がCOの外向拡散であることが示唆された。

## 第6章 総括

本論文では、2000 K 付近の超高温域で Ar-O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> および Ar-CO<sub>2</sub> 雰囲気中における CVD SiC のパッシブ酸化およびバブル発生酸化挙動を明らかにした。1600 K 以上では、CVD SiC のパッシブ酸化速度の温度依存性および酸素分圧依存性の解析により、パッシブ酸化の律速過程が酸化皮膜を通じてのCOの外向拡散である可能性を示した。またパッシブ酸化速度は酸化皮膜が非晶質であるか結晶質であるかには依存しないこと、およびSiCの結晶面（Si面およびC面）による酸化挙動の違いを明らかにした。従来、SiCの高温酸化については未解決の問題が多く存在していたが、本研究によりその酸化機構の解明に有益な知見が得られた。CVD SiC のバブル発生酸化に関しては、これまでほとんど研究がなかった。バブルの発生はSiCの実用化の大きな課題であるだけでなく、パッシブ酸化機構を知るために重要である。本研究により初めてSiCのバブル発生酸化についての詳細な解析が行われた。

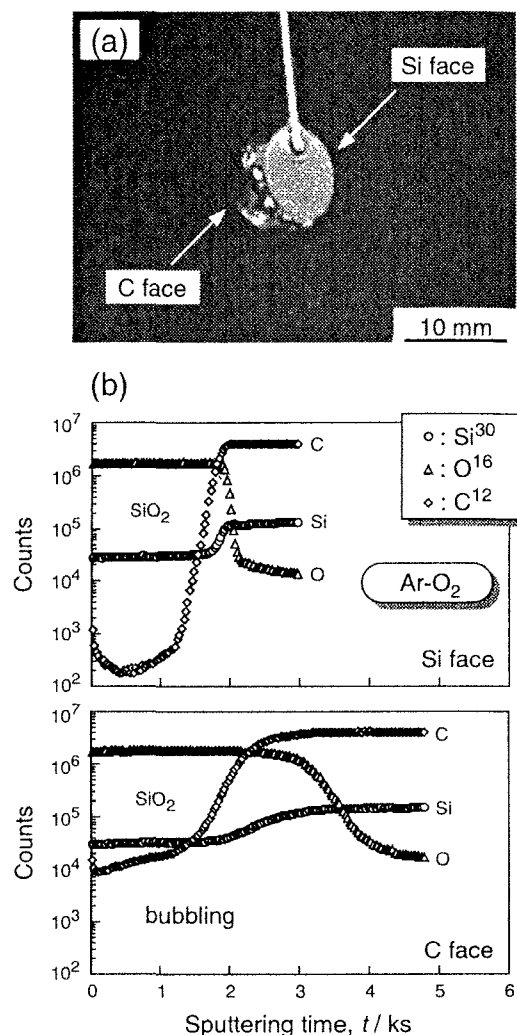


Fig. 6 Appearance of bubble formed on CVD SiC at 1945 K and PO<sub>2</sub> = 100 Pa (a), and SIMS profiles of Si, O and C contents in SiO<sub>2</sub> film formed at 1945 K and PO<sub>2</sub> = 100 Pa (b).

# 論文審査結果の要旨

化学気相析出 (CVD) 法により合成された炭化ケイ素 (SiC) は、宇宙往還機の外壁や内燃機関の内壁の耐酸化コーティング材料として期待されている。本論文は、CVD SiCの2000 K付近の超高温域におけるパッシブ酸化およびバブル発生の機構を解明したもので、全編6章からなる。

第1章では、緒論として本研究の背景と目的を述べた。

第2章では、Ar- $O_2$ 雰囲気中におけるCVD SiCの酸化挙動を種々の酸化条件で調べ、酸化温度および酸素分圧に応じて、パッシブ酸化挙動がパラボリック則あるいはリニア-パラボリック則に従う領域があることを示した。パラボリック速度定数 ( $k_p$ ) の酸素分圧依存性から、酸化の律速過程が、COの外向拡散であることが示唆された。パッシブ酸化とバブル発生を伴う酸化が起こる境界を調べ、酸素分圧の低下とともにバブルの発生が起こりやすくなること示すとともに、バブルの成長過程では、バブル内部でアクティブ酸化が進行することを示した。

第3章では、 $N_2$ - $O_2$ 雰囲気中におけるCVD SiCの酸化挙動を調べ、Ar- $O_2$ 雰囲気中での挙動との違いを明らかにした。 $N_2$ - $O_2$  雰囲気中では、 $k_p$ の値、酸素分圧依存性、温度依存性に差はほとんど認められないものの、酸化膜の結晶化が進行し難いことを見い出した。従来、酸化速度が高温で著しく上昇することが知られ、その原因が酸化膜の結晶化であると考えられていたが、本研究により酸化膜の構造が酸化速度とは無関係であることが明らかにされた。 $N_2$ - $O_2$ 雰囲気中では、Ar- $O_2$ 雰囲気中よりもバブルの発生が起こり難く、約一桁低い酸素分圧でバブルが発生した。

第4章では、Ar-CO $_2$ 雰囲気中におけるCVD SiCの酸化挙動を調べた。CO $_2$ -CO- $O_2$ 平衡から求められる $O_2$ 分圧と、Ar- $O_2$ 雰囲気中での $O_2$ 分圧を比較することにより、バブルの発生領域は $O_2$ 分圧にのみ依存し、ガスの種類には依存しないことを示した。Ar-CO $_2$ 雰囲気中での $k_p$ の酸素分圧依存性および温度依存性は、Ar- $O_2$ 雰囲気中とは顕著に異なり、酸化機構が異なることを明らかにした。

第5章では、バブル発生およびパッシブ酸化が起こるときの酸化皮膜の深さ方向組成分析の結果を示した。バブルが発生するときには酸化皮膜内でのC濃度の上昇が見られること、さらにSiCのC面からバブルが発生し始めることを見出し、SiC/SiO $_2$ 界面でのC濃度の上昇によってバブルが発生することを示すとともに、熱力学的な計算結果ともよく対応することを明らかにした。またバブルの発生条件の温度依存性から、パッシブ酸化の律速過程がCOの外向拡散であることが支持されることを示した。

第6章では、本研究で得られた結果を総括した。

本論文は、2000 K付近の超高温域におけるCVD SiCの酸化挙動を明らかにし、CVD SiCの酸化機構解明のための知見を得たものであり、高温構造用Si基セラミックスの発展およびCVD SiCの耐酸化コーティングへの応用に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。